

50. Richard Kuhn, Alfred Winterstein und Hubert Roth: Über den Polyen-Farbstoff der Azafranillo-Wurzeln (Über kon- jugierte Doppelbindungen, XVII. 1)).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1930.)

In den Wurzeln einer Scrophulariaceae (Escobedia), die in Paraguay unter dem Namen Azafran oder Azafranillo zum Färben von Fetten benutzt wird, hat C. Liebermann²⁾ einen orange-roten, gut krystallisierenden Farbstoff entdeckt, dem er den Namen Azafrin gab. Gemeinsam mit W. Schiller³⁾ und mit G. Mühle⁴⁾ setzte C. Liebermann die Untersuchung dieses Farbstoffes fort, der in vieler Hinsicht an das gleichzeitig von J. F. B. van Hasselt bearbeitete Bixin erinnert.

Durch Elementar-Analysen des Azafrins und seiner Derivate, von denen besonders eingehend die herrlich gefärbten Additionsprodukte mit starken Säuren untersucht wurden, sind C. Liebermann und W. Schiller „mit leidlicher Sicherheit zu der Formel $C_{31}H_{42}O_5$ und für das Methyl-azafrin zu der um CH_2 höheren $C_{32}H_{44}O_5$ gelangt, wobei aber bemerkt werden muß, daß sehr ähnliche Formeln, z. B. für das Azafrin $C_{31}H_{40}O_5$ oder $C_{30}H_{38}O_5$, noch nicht als ausgeschlossen gelten dürfen.“

C. Liebermann konnte nach Zerewitinoff 1 aktives H-Atom nachweisen, das durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali die Gewinnung des erwähnten Methyl-azafrins gestattete. Weitere Versuche, durch Metallsalze, Acylierung, Oximierung, Hydrazonisierung, Oxydation oder trockene Destillation einen Einblick in die Konstitution zu gewinnen, scheiterten. In der mit G. Mühle⁵⁾ ausgeführten Untersuchung konnte jedoch durch katalytische Hydrierung ein farbloses Öl gewonnen werden, dessen Analyse für die Absättigung von 7—8 Doppelbindungen sprach⁶⁾.

Durch die freundliche Vermittlung des Schweizerischen Konsulats in Asunción (Paraguay) sind wir in den Besitz von 3 kg gepulverter Azafranillo-Wurzeln gelangt, die im April dieses Jahres in der Nähe von Asunción gesammelt worden waren. Wir waren dadurch in der Lage, den von C. Liebermann angestrebten Vergleich von Azafrin und Bixin, dessen Konstitution in der Zwischenzeit erschlossen worden ist⁷⁾, fortzuführen.

Wir haben Azafrin, Azafrin-methylester und Azafrin-äthylester erneut der Analyse unterworfen, wobei vor und nach jeder Verbrennung eine solche von Bixin eingeschaltet wurde, deren Resultate auf die Bixin-Formel $C_{25}H_{30}O_4$ scharf stimmten (gef. im Mittel von 7 Bestimmungen: C 76.15, H 7.73; ber. C 76.12, H 7.67). Für Azafrin wurde im Mittel von 8 Bestimmungen C 76.28, H 8.93, für Azafrin-methylester im Mittel aus 9 Bestimmungen C 76.56, H 9.13, für Azafrin-äthylester im Mittel aus 3 Bestimmungen C 76.88, H 9.24 erhalten. Diese Analysen bestätigen das Ergebnis von C. Liebermann, daß Azafrin erheblich H-reicher ist als

1) XVI. Mitteil.: B. 64, 326 [1931].

2) B. 44, 850 [1911].

3) B. 46, 1973 [1913].

4) B. 48, 1653 [1915].

5) B. 48, 1653 [1915].

6) vergl. dazu R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Wiegand, *Helv. chim. Acta* 11, 716 [1928], u. zw. S. 719.

7) R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* 11, 427 [1928]; R. Kuhn u. L. Ehmann, *Helv. chim. Acta* 12, 904 [1929]; R. Kuhn, A. Winterstein u. L. Karlovitz, *Helv. chim. Acta* 12, 64 [1929].

Bixin. Unsere C-Werte liegen jedoch um mehr als 1% höher als es die Formel $C_{31}H_{42}O_5$ verlangt. Eine solche Differenz fanden wir bei der Analyse des Perhydro-azafrin-methylesters wieder. Hierzu sei bemerkt, daß C. Liebermann und G. Mühle in der letzten Untersuchung⁶⁾ noch darauf hingewiesen haben, die Analysen des Jodides und des Reduktionsproduktes seien nicht ohne weiteres mit der angenommenen Formulierung in Übereinstimmung zu bringen.

Unsere in Tabelle I neben den Elementar-Analysen mitgeteilten Werte für das Äquivalentgewicht des Perhydro-azafrins, sowie die Methoxylbestimmungen am Azafrin-methylester sprechen mit Sicherheit dafür, daß im Molekül des Azafrins nur 4 Sauerstoffatome enthalten sind. Von den folgenden, in Betracht kommenden Bruttoformeln halten wir, trotz der etwas knappen Wasserstoff-Werte, die Formel $C_{28}H_{40}O_4$ für die wahrscheinlichste:

Gef.	Ber. $C_{28}H_{40}O_4$	Ber. $C_{29}H_{42}O_4$	Ber. $C_{27}H_{38}O_4$	Ber. $C_{28}H_{38}O_4$	Ber. $C_{28}H_{42}O_4$
C 76.28	C 76.31	C 76.60	C 76.00	C 76.66	C 75.97
H 8.93	H 9.16	H 9.32	H 8.98	H 8.74	H 9.57
Äquiv.-Gew. d. Perhydro-azafrins:					
455.2	454.4	468.4	440.4	452.4	456.4

Tabelle I.

Analysen des Azafrins und seiner Derivate.

Der Azafrin-Formel $C_{28}H_{40}O_4$ entsprechend, ergibt sich für Azafrin-methylester $C_{29}H_{42}O_4$, für Azafrin-äthylester $C_{30}H_{44}O_4$, für Perhydro-azafrin = Tetradekahydro-azafrin $C_{28}H_{54}O_4$, für Perhydro-azafrin-methylester $C_{29}H_{56}O_4$. Die mit * versehenen Analysen sind den Arbeiten C. Liebermanns entnommen.

Substanz	Gef.	Ber. auf Grund der Azafrin-Formel	
		$C_{28}H_{40}O_4$	$C_{31}H_{44}O_5$
Azafrin	C 76.28, H 8.95	C 76.31, H 9.16	C 75.30, H 8.50
Azafrin-methylester	C 76.56, H 9.13	C 76.60, H 9.32	C 75.59, H 8.66
Azafrin-äthylester	C 76.88, H 9.24	C 76.87, H 9.47	C 75.81, H 8.81
Perhydro-azafrin	C 74.11*, H 11.33*	C 73.94, H 11.96	C 73.20, H 11.20
Perhydro-azafrin-methylester	C 74.39, H 11.92	C 74.29, H 12.05	C 73.6, H 11.1
Azafrin-trijodid	J 46.52*	J 46.66	J 43.51
Azafrin-perchlorat	Cl 6.78*	Cl 6.38	Cl 5.89
Azafrin-methylester-perchlorat	Cl 6.38*	Cl 6.24	Cl 5.76
Azafrin-methylester	OCH ₃ 6.80	OCH ₃ 6.82	OCH ₃ 6.10
Perhydro-azafrin	Äquiv.-Gew. 455.4	Äquiv.-Gew. 454.4	Äquiv.-Gew. 508.4
Azafrin	OH 11.75 (40 ⁰)	3 OH 11.58	3 OH 10.32
Azafrin-methylester	OH 7.15 (40 ⁰)	2 OH 7.48	2 OH 6.69
Perhydro-azafrin-methylester	OH 7.19 (40 ⁰)	2 OH 7.26	2 OH 6.51

Nach Tabelle I sind auch die von C. Liebermann ausgeführten Analysen des Azafrin-jodides und des Azafrin-methylester-perchlorates, die schön krystallisieren, mit der von uns vorgeschlagenen Formel besser als mit der bisher angenommenen verträglich. In den letzten Zeilen ist das Ergebnis der Analysen nach Zerewitinoff in % OH dargestellt. Es ergibt sich daraus, daß das Azafrin 3 aktive H-Atome besitzt.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt Azafrin 7 Mole Wasserstoff auf. Es stimmt somit in Bezug auf den Sättigungsgrad mit Crocetin überein, auch im Verhalten gegen Brom, das in beiden Fällen nur 3.5—4 Doppelbindungen erfaßt.

Von den 4 Sauerstoffatomen des Azafrins gehören 2 einer Carboxylgruppe an. Der Farbstoff läßt sich mit Thymolblau in alkohol. Lösung als einbasische Säure titrieren⁸⁾. Aus den leicht löslichen Alkalisalzen wird durch Dimethylsulfat der Azafrin-methylester, durch Diäthylsulfat der Azafrin-äthylester gewonnen, die beide durch alkohol. Kali leicht zu unverändertem Azafrin aufgespalten werden. Das Tetradekahydro-azafrin verhält sich gegen Phenol-phthalein als Monocarbonsäure, deren Methylester beim Verseifen das Ausgangsprodukt zurückliefert.

Die beiden übrigen Sauerstoffatome liegen nach dem Ergebnis der Zerewitinoff-Bestimmungen als Hydroxylgruppen vor. Durch die Veresterung sinkt die Zahl der aktiven H-Atome von 3 auf 2. Diese bleiben bei der Perhydrierung erhalten. Es ist möglich, daß beide Hydroxylgruppen tertiär sind, da es noch nicht gelungen ist, sie zu acylieren⁹⁾.

Bei der Entmischung zwischen Petroläther: Äther 1:1 und 80-proz. Methanol geht der Azafrin-methylester zum großen Teil in die untere Schicht. Es wäre aber nicht richtig, aus diesem Verhalten auf das Vorhandensein freier Hydroxylgruppen zu schließen, da sich auch die neutralen Ester des Crocetins und Bixins so verhalten, was im Hinblick auf die Erfahrungen bei den Xanthophyllen und Xanthophyll-estern bemerkenswert ist.

Azafrin ist linksdrehend, ebenso der Perhydrokörper. Die Aktivität hängt vermutlich mit den beiden alkoholischen Hydroxylen zusammen. Beim Erhitzen des Perhydrokörpers mit alkohol. Chlorwasserstoff (10-proz.) und anschließender Verseifung ging das Drehungsvermögen vollkommen verloren.

Die angeführten Beobachtungen kennzeichnen das Azafrin als optisch aktive, siebenfach ungesättigte, monocyclische Dioxy-monocarbonsäure.

Azafrin	$C_{27}H_{27}(OH)_2 \cdot COOH$	Aus den nebenstehenden Formeln
Perhydro-azafrin	$C_{27}H_{51}(OH)_2 \cdot COOH$	ergibt sich für den gesättigten Grund-
Kohlenwasserstoff ...	$C_{28}H_{56}$	Kohlenwasserstoff die Formel $C_{28}H_{56}$,

die um 2 H-Atome ärmer ist als die des entsprechenden Paraffins.

Die Farbe des Azafrins ist gut verständlich, wenn man eine ununterbrochene Konjugation der 7 Doppelbindungen untereinander und mit der Carboxylgruppe annimmt. Sie ist trotz gleicher Zahl der Doppelbindungen heller als die des Crocetins, da nur 1, nicht 2 Carboxyle, in Konjugation stehen. Die Nuance ist zwischen der des Diphenyl-dekapaentaens und des Diphenyl-dodekahexaens gelegen und entspricht somit einem Äquivalent von etwa $8\frac{1}{2}$ —9 „Doppelbindungen“ in der von uns früher¹⁰⁾ angegebenen Skala, gegenüber 10 für das Crocetin. Bei der Salz-

⁸⁾ vergl. dazu die Titration von Bixin und Crocetin mit α -Naphthol-phthalein bei R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Wiegand, *Helv. chim. Acta* **11**, 716 [1928], u. zw. S. 722f.

⁹⁾ Unter Bedingungen, welche die Acylierung von Xanthophyll nach P. Karrer u. S. Ishikawa, *Helv. chim. Acta* **13**, 1099 [1930], gestatten.

¹⁰⁾ *Helv. chim. Acta* **12**, 899 [1929].

bildung erleidet Azafrin, wie die anderen Polyen-carbonsäuren, Farbaufhellung, die naturgemäß schwächer ist, als bei den Di-carbonsäuren Crocetin und Nor-bixin. Die Alkalisalze sind denen des Crocetins in der Farbe sehr ähnlich, aber viel leichter löslich als diese.

Bei der Reduktion des Methylesters mit Aluminium-amalgam wird ein krystallisierender, schwefelgelber Dihydrokörper erhalten, der bei etwa 60° schmilzt, leicht löslich und sehr autoxydabel ist. Er erinnert an die unter gleichen Bedingungen erhältlichen Reduktionsprodukte des Crocetins und Bixins, liegt aber noch nicht in einheitlichem Zustande vor.

In Tabelle II werden die Absorptionsspektren der 3 bekannten natürlichen Polyen-carbonsäuren und ihrer Methylester verglichen, wobei die große Ähnlichkeit zwischen Azafrin und Crocetin auffällt.

Tabelle II.

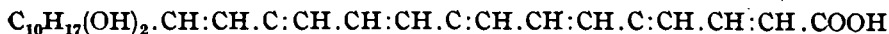
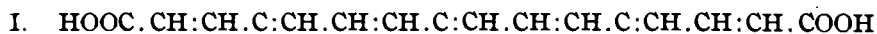
Lösungsmittel	Azafrin	Crocetin	Iso-norbixin
Chloroform	458.0	463.0	509.0
	428.0	435.5	475.5
Pyridin	458.0	464.0	509.5
	428.0	436.0	476.0
NaOH	447.0	450.0	491.0
	422.0	423.5	459.0
		411.0	444
			430.0
	Azafrin-methylester	Crocetin-dimethylester	Iso-methylbixin
Benzin (Sdp. 70—80°)	447.0	450.5	490.0
	422.5	424.0	458.0
Chloroform	458.0	464.0	509.5
	428.0	436.0	476.0
Schwefelkohlenstoff	476.0	478.5	526.0
	445.5	448.0	490.5
	419.0	421.0	457.0
			429.0

In den Farbreaktionen (Tabelle III) nimmt jedoch das Azafrin vielfach eine Sonderstellung ein. Besonders hervorzuheben ist die Reaktion des Azafrin-methylesters (in Äther) mit 35-proz. Salzsäure, welche von Crocetin-dimethylester und von Bixin-methylester nicht gegeben wird und an das Verhalten des Viola-xanthins und des Fuco-xanthins erinnert¹¹⁾.

Bei der Oxydation mit Chromsäure, die Hr. F. L'Orsa ausgeführt hat, liefert das Azafrin reichlich Essigsäure, deren Menge für das Vorliegen von 5 C-Methylgruppen (5 Isopren-Resten) spricht.

¹¹⁾ C. Liebermann u. G. Mühle, a. a. O., hielten bereits Beziehungen zum Fuco-xanthin für möglich.

Auf Grund der vorliegenden Beobachtungen läßt sich für das Azafrin eine Konstitutionsformel II diskutieren, die sich derjenigen des Crocetins (I)



eng anschließt. Sie ergibt sich, wenn man im Crocetin das eine der beiden Carboxyle durch einen 2-fach hydroxylierten, aus 2 Isopren-Resten aufgebauten Terpen-Rest¹²⁾ ersetzt. Das Azafrin steht dieser Formel gemäß zwischen den Xanthophyllen, in denen die Polyen-Kette durch zwei hydroxylhaltige hydro-aromatische Ringsysteme abgegrenzt wird, und den Farbstoffen der Bixin-Reihe, bei denen die Kette konjugierter Doppelbindungen beiderseits durch eine Carboxylgruppe abgeschlossen wird.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Azafrins.

Das braune Wurzel-Pulver wurde in Chargen von je 50 g mit Chloroform 2 Stdn. im Soxhlet-Apparat extrahiert. Das extrahierte Material war grau und hinterließ beträchtliche Mengen Asche. Die tiefrot gefärbten Chloroform-Auszüge von 10 Chargen (1.5 l) wurden vereinigt und auf 100 ccm eingengt. Bei 24-stdg. Stehen im Eisschrank schied sich der größte Teil des Azafrins, vermenget mit etwas Harz, in kugeligen Aggregaten ab. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch weiteres Einengen und Versetzen mit Petroläther eine zweite, viel unreinere Fraktion, die sich zur direkten Darstellung von Azafrin nicht mehr eignet. Sie wird am zweckmäßigsten auf Azafrin-methylester verarbeitet.

Zur Reinigung wird die Hauptfraktion mit n_{D}^{20} -alkohol. Kalilauge versetzt. Das Azafrin geht momentan in Lösung, während eine graue Masse (ca. 10%) zurückbleibt. Nach dem Ausfällen mit Essigsäure wird das Azafrin am zweckmäßigsten aus Toluol umkrystallisiert. Insgesamt erhielten wir aus 3 kg Droge 7.5 g reines Azafrin, entsprechend einer Ausbeute von 0.25%. Das von C. Liebermann untersuchte Material enthielt etwa 1% Farbstoff.

Zur Analyse verwendeten wir Präparate, die mehrmals aus Toluol umkrystallisiert waren. Das Azafrin erscheint daraus in feinen Prismen, die häufig zu Sternen oder Büscheln vereinigt sind und bei 212° (korr., Berl-Block) unt. Zers. schmelzen.

4.077 mg Sbst.: 11.37 mg CO₂, 3.33 mg H₂O. — 3.919 mg Sbst.: 10.97 mg CO₂, 3.13 mg H₂O. — 3.895 mg Sbst.: 10.89 mg CO₂, 3.113 mg H₂O. — 4.240 mg Sbst.: 11.85 mg CO₂, 3.31 mg H₂O. — 4.529 mg Sbst.: 12.70 mg CO₂, 3.68 mg H₂O. — 4.011 mg Sbst.: 11.23 mg CO₂, 3.20 mg H₂O. — 4.323 mg Sbst.¹³⁾: 12.08 mg CO₂, 3.46 mg H₂O. — 3.840 mg Sbst.¹³⁾: 10.75 mg CO₂, 3.03 mg H₂O. — C₂₈H₄₀O₄ (440.3). Ber. C 76.31, H 9.16. Gef. C 76.06, 76.34, 76.25, 76.22, 76.47, 76.35, 76.21, 76.35, H 9.14, 8.94, 8.95, 8.74, 9.09, 8.93, 8.96, 8.83.

¹²⁾ z. B. Terpin.

¹³⁾ Durch Verseifen von reinem Azafrin-methylester gewonnen.

Ta-

	Azafarin
Formel	$C_{28}H_{40}O_4$
Zahl der Isopren-Reste	3 + 2
Zahl der Doppelbindungen	7
Brom-Zahl	3.9
Farbe	orangerot
Farbwert in aliph. Doppelbindungen ...	$8\frac{1}{2}$
Farbreaktionen der Methylester	
0.5 ccm $CHCl_3$ + 4 Tr. Acetanhydrid + 3 Tr. H_2SO_4	blau
Eisessig + 70-proz. $HClO_4$	kalt: olivgrün warm: violett, Absb. 568.0 μ
10-proz. alkohol. HCl	kalt: hellbraun warm: rubinrot
Ätherische } + 20-proz. HCl	keine Reaktion
Lösung } + 25-proz. HCl	gelb \rightarrow violettrot
Ameisensäure, 100-proz.	kalt: oliv \rightarrow braun warm: weinrot \rightarrow violett, stark tingierend
Monochlor-essigsäure, geschmolzen	Durchsicht: rubin, Aufsicht: blau stark
Dichlor-essigsäure	kalt: braun \rightarrow oliv [tingierend] warm: blau; stark tingierend
Trichlor-essigsäure, geschmolzen	blau
Arsenrichlorid, aufgeköcht	tiefblau schon in der Kälte
Antimontrichlorid in Chloroform	smaragdgrün \rightarrow blau

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes wurde Azafarin in Alkohol gelöst und mit $n/100$ -NaOH und Thymolblau als Indicator titriert. 16.61 mg Sbst. verbr. 3.59 ccm $n/100$ -NaOH. — 16.575 mg Sbst. verbr. 3.64 ccm $n/100$ -NaOH. — 16.595 mg Sbst. verbr. 3.67 ccm $n/100$ -NaOH. — 15.273 mg Sbst. verbr. 3.40 ccm $n/100$ -NaOH. — 16.87 mg Sbst. verbr. 3.68 ccm $n/100$ -NaOH.

$C_{28}H_{40}O_4$. Äquiv.-Gew. ber. 440.3, gef. 462, 455, 452, 449, 458.

Für das Drehungsvermögen des Azafarins fanden wir: $[\alpha]_D^{25} = (-0.680 \times 100) : (0.45 \times 2) = -75.5^{\circ}$ (absol. Alkohol).

Azafarin-methylester.

Wir lösen das Azafarin in $n/10$ -Natronlauge und versetzen abwechselungsweise mit Dimethylsulfat und n -Natronlauge, so daß die Reaktion dauernd schwach alkalisch bleibt. Sobald sich der feinkrystalline Niederschlag des Esters nicht mehr vermehrt (nach etwa 3—4 Stdn.), wird abgenußt und aus Methanol umkrystallisiert¹⁴⁾. Zum Umlösen größerer Mengen löst man in Methanol-Äther. Nach dem Verjagen des Äthers krystallisiert der Azafarin-methylester in glänzenden Blättchen aus, die scharf bei 192.8—193.2⁰ (korr., Berl-Block) schmelzen. Aus Eisessig erhält man wetzstein-förmige Krystalle.

4.272 mg Sbst.: 11.98 mg CO_2 , 3.55 mg H_2O . — 4.134 mg Sbst.: 11.58 mg CO_2 , 3.35 mg H_2O . — 4.453 mg Sbst.: 12.49 mg CO_2 , 3.685 mg H_2O . — 4.491 mg Sbst.: 12.60 mg CO_2 , 3.76 mg H_2O . — 4.273 mg Sbst.: 11.98 mg CO_2 , 3.55 mg H_2O . — 4.299 mg Sbst.:

¹⁴⁾ Auf diese Weise verarbeiteten wir auch die harzreichen Azafarin-Fractionen. Das Harz wird zwar ebenfalls methyliert, läßt sich jedoch durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Methanol leicht entfernen. Die Ausbeute beträgt etwa 70%.

belle III.

Crocetin	Iso-norbixin
$C_{19}H_{21}O_4$	$C_{24}H_{28}O_4$
3	4
7	9
3.5	6
rot	violett
10	12
smaragd → rubin	blau
kalt: blau → violett	kalt: blau. Absb. 541.0 $\mu\mu$
warm: rot, Absb. 495.0 $\mu\mu$	warm: violett, Absb. 645.0. 541.0 $\mu\mu$
kalt: gelb; auch bei längerem Erwärmen keine Veränderung	kalt: braun; auch bei längerem Erwärmen keine Veränderung
keine Reaktion	keine Reaktion
keine Reaktion	keine Reaktion
beim Kochen langsam oliv olivbraun → olivgrün	beim Kochen langsam oliv
kalt: hellbraun	beim Kochen schmutzig braun, nicht tintig
warm: smaragdgrün	kalt: rotbraun [gierend]
kalt: gelb	warm: schwach violett
warm: oliv → smaragd	kalt: braun
tief olivgrün erst in der Hitze	warm: blau
braun → oliv → blau	tief grünblau erst in der Hitze
	braunrot → blau

12.04 mg CO₂, 3.50 mg H₂O. — 4.328 mg Sbst.: 12.18 mg CO₂, 3.38 mg H₂O. — 4.297 mg Sbst.: 12.09 mg CO₂, 3.385 mg H₂O. — 4.157 mg Sbst.: 11.675 mg CO₂, 3.475 mg H₂O. — 3.902 mg Sbst.: 10.925 mg CO₂, 3.22 mg H₂O. — 4.453 mg Sbst.: 2.257 mg AgJ. — 3.602 mg Sbst.: 1.885 mg AgJ.

$C_{23}H_{43}O_4$ (454.3). Ber. C 76.60, H 9.32, OCH₃ 6.82. Gef. C 76.54, 76.57, 76.57, 76.52, 76.47, 76.40, 76.75, 76.73, 76.57, 76.36, H 9.09, 9.07, 9.25, 9.36, 9.30, 9.11, 8.76, 8.80, 9.35, 9.23, OCH₃ 6.69, 6.91.

Für das Drehungsvermögen fanden wir:

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.25^\circ \times 100) : (0.42 \times 2) = -30^\circ \text{ (in Chloroform),}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (-1.25^\circ \times 100) : (0.425 \times 2) = -147^\circ \text{ (in Nitro-benzol).}$$

Azafrin-äthylester stellten wir unter Verwendung von Diäthylsulfat in analoger Weise dar. Nach 8 Stdn. waren etwa 60% des Azafrins verestert. Der Azafrin-äthylester krystallisiert aus Äthylalkohol in kurzen Prismen, die etwas röter gefärbt sind als der Methylester. Schmp. 182° (korr., Berl-Blook) unt. Zers.

4.115 mg Sbst.: 11.605 mg CO₂, 3.45 mg H₂O. — 4.418 mg Sbst.: 12.435 mg CO₂, 3.57 mg H₂O. — 4.197 mg Sbst.: 11.825 mg CO₂, 3.41 mg H₂O. — 4.534 mg Sbst.: 12.79 mg CO₂, 3.75 mg H₂O.

$C_{30}H_{44}O_4$ (468.3). Ber. C 76.87,

H 9.47.

Gef. „ 76.90, 76.73, 76.83, 76.93, „ 9.38, 9.04, 9.09, 9.26.

In Tabelle 4 stellen wir einige Analysen des Azafrins, seines Methyl- und Äthylesters zusammen, die in der angegebenen Reihenfolge zwischen Bixin-Analysen ausgeführt wurden.

Tabelle 4.
Elementar-Analysen des Azafrins und seiner Ester.

Substanz	% C ber.	% C gef.	Δ % C	% H ber.	% H gef.	Δ % H
Bixin	76.12	76.28	+0.16	7.67	7.78	+0.11
Azafrin	76.31	76.47	+0.16	9.16	9.09	-0.07
Bixin	76.12	76.23	+0.11	7.67	7.78	+0.11
Bixin	76.12	76.08	-0.04	7.67	7.76	+0.09
Azafrin-methylester ..	76.60	76.57	-0.03	9.32	9.25	-0.07
Bixin	76.12	76.23	+0.11	7.67	7.78	+0.11
Azafrin-methylester ..	76.60	76.52	-0.08	9.32	9.36	+0.04
Azafrin-methylester ..	76.60	76.47	-0.13	9.32	9.30	-0.02
Bixin	76.12	75.99	-0.13	7.67	7.67	0.00
Azafrin-methylester ..	76.60	76.40	-0.20	9.32	9.11	-0.21
Azafrin	76.31	76.35	+0.04	9.16	8.93	-0.23
Bixin	76.12	76.21	+0.09	7.67	7.61	-0.06
Azafrin-äthylester ...	76.87	76.90	+0.03	9.47	9.38	-0.09
Bixin	76.12	76.06	-0.06	7.67	7.67	0.00

Addition von Brom in Chloroform: Für die Addition von Brom an Azafrin-methylester befolgten wir die von L. Zechmeister und L. v. Cholnoky¹⁵⁾ für das Capsanthin gegebene Vorschrift. Im Parallelversuch wurde Crocetin-dimethylester angesetzt, dessen Brom-Zahl noch nicht bekannt war.

28 mg Azafrin-methylester in 10 ccm CHCl_3 verbr. nach 10 Min. 4.75 ccm n_{10}^{Br} -Br = 3.9 Mole. — 26.8 mg Crocetin-dimethylester in 10 ccm CHCl_3 verbr. 5.41 ccm n_{10}^{Br} -Br = 3.46 Mole.

Katalytische Hydrierung: 0.420 g Azafrin wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 100 mg Platinoxyd hydriert. Die Hydrierung war nach 13 Min. beendet. Entfärbung der Lösung erfolgte erst während Aufnahme der letzten 10 ccm.

H-Verbrauch (0° , 760 mm): 151.6 ccm; ber. für 7 Doppelbindungen 149.5 ccm.

In einem weiteren Versuch wurden 200 mg Platinoxyd in 40 ccm Eisessig zuerst reduziert und dann 0.500 g Azafrin zugegeben. Die Hydrierung war nach 2 Stdn. beendet. Auch in diesem Falle verblaßte die Farbe der Lösung erst, als über 95% des Wasserstoffs aufgenommen waren.

H-Verbrauch (0° , 760 mm) 179.1 ccm, ber. 178.2 ccm.

200 mg Azafrin-methylester in 30 ccm Eisessig mit 100 mg Platinoxyd verbrauchten 72.2 ccm H (0° , 760 mm), ber. für 7 Doppelbindungen 69.2 ccm.

Je 100 mg Azafrin-methylester in 20 ccm Eisessig mit 50 mg Platinoxyd verbrauchten 35.01 ccm und 35.67 ccm H_2 (0° , 760 mm), ber. 34.5 ccm.

Perhydro-azafrin und Perhydro-azafrin-methylester stellen farblose, dickflüssige, geruchlose Öle dar, die im Hochvakuum unzersetzt destillieren.

¹⁵⁾ A. 478, 95 [1930].

Perhydro-azafrin-methylester.

3.656 mg Sbst. (im Hochvakuum dest.): 9.98 mg CO₂, 3.885 mg H₂O. — 3.768 mg Sbst. (im Hochvakuum dest.): 10.29 mg CO₂, 3.965 mg H₂O. — 3.823 mg Sbst. (im Hochvakuum dest.): 10.405 mg CO₂, 4.13 mg H₂O. — 6.993 mg Sbst. (im Hochvakuum dest.): 3.105 mg AgJ. — 4.472 mg Sbst. (im Hochvakuum dest.): 2.03 mg AgJ.

C₂₅H₅₄O₄ (468.4). Ber. C 74.29, H 12.05, OCH₃ 6.61.
Gef. „ 74.45, 74.48, 74.23, „ 11.90, 11.78, 12.08, „ 5.87, 5.99.

Zur Verseifung wurde das Perhydro-methyl-azafrin 1 Stde. mit 10 ccm n/2-alkohol. Kalilauge gekocht. 0.4357 mg Sbst. verbr. 1.95 ccm n/2-KOH.

Verseif.-Zahl ber. 468.4, gef. 447.0.

Äquivalentgewicht des Perhydro-azafrins. 0.164 g Sbst. verbr. 3.55 ccm n/10-KOH. — 0.246 g Sbst. verbr. 5.42 ccm n/10-KOH. — 16.878 mg Sbst. verbr. 3.70 ccm n/100-NaOH. — 13.458 mg Sbst. verbr. 3.0 ccm n/100-NaOH. — 22.085 mg Sbst. verbr. 4.84 ccm n/100-NaOH.

C₄₀H₈₄O₄ Äquiv.-Gew. ber. 454.4, gef. 462, 454, 456, 449, 456.

Die Bestimmung der optischen Aktivität ergab für Perhydro-azafrin:

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.43^\circ \times 100) : (3.19 \times 2) = -6.7^\circ \text{ (Alkohol).}$$

Perhydro-azafrin-methylester:

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.90^\circ \times 100) : (4.98 \times 2) = -9.0^\circ \text{ (Alkohol).}$$

Die Bestimmung der aktiven Wasserstoff-Atome erfolgte nach M. Furter¹⁰⁾ in Stickstoff-Atmosphäre.

Substanz	Ein- wage mg	Methan	OH-	Methan	OH-
		ccm 0°, 760 mm	Gruppen	ccm 0°, 760 mm	Gruppen
		40°		60°	
Azafrin	124.54	19.27	3.04	20.22	3.18
Azafrin-methylester	198.70	19.62	1.99	19.30	1.97
Perhydro-azafrin-methylester ...	154.75	14.63	1.98	14.99	2.02

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten unseren besten Dank aus.

¹⁰⁾ Promotions-Arbeit, Eidgen. Techn. Hochschule Zürich, 1928.